



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108699205 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201780013034.6

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22)申请日 2017.02.23

代理人 曹阳

(30)优先权数据

2016-034328 2016.02.25 JP

(51)Int.Cl.

G08G 18/44(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.23

F16C 13/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/006770 2017.02.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/146134 JA 2017.08.31

(71)申请人 DIC株式会社

地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番
58号

(72)发明人 泷川优子 坂元保

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

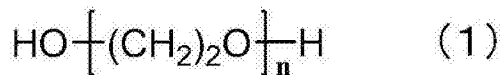
氨基甲酸酯树脂组合物、和使用了其的氨基甲酸酯树脂成形物

(57)摘要

本发明提供一种氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,其是含有氨基甲酸酯树脂的氨基甲酸酯树脂组合物,上述氨基甲酸酯树脂是包含聚碳酸酯多元醇(a1)的多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应物,上述聚碳酸酯多元醇(a1)将包含下述通式(1)所示的羟基化合物(c1)的羟基化合物(C)用作原料。该氨基甲酸酯树脂组合物能够形成具有优异的耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂成形物。

1. 一种氨基甲酸酯树脂组合物, 其特征在于, 其是含有氨基甲酸酯树脂的氨基甲酸酯树脂组合物, 所述氨基甲酸酯树脂是包含聚碳酸酯多元醇 (a1) 的多元醇 (A) 与多异氰酸酯 (B) 的反应物,

所述聚碳酸酯多元醇 (a1) 将包含下述通式 (1) 所示的羟基化合物 (c1) 的羟基化合物 (C) 用作原料,



通式 (1) 中的 n 为 1~7 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 所述多元醇 (A) 还含有选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、以及除了所述聚碳酸酯多元醇 (a1) 之外的聚碳酸酯多元醇中的 1 种以上的多元醇 (a2)。

3. 根据权利要求 1 所述的氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 所述多元醇 (A) 中的所述聚碳酸酯多元醇 (a1) 的含量为 40 质量% 以上。

4. 根据权利要求 1 所述的氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 所述聚碳酸酯多元醇 (a1) 的数均分子量为 500~5000 的范围。

5. 根据权利要求 1 所述的氨基甲酸酯树脂组合物, 其中, 所述羟基化合物 (C) 中的所述羟基化合物 (c1) 的含量为 40 质量% 以上。

6. 根据权利要求 1 所述的氨基甲酸酯树脂组合物, 其用于印刷辊或涂布机辊。

7. 一种氨基甲酸酯树脂成形物, 其特征在于, 其为权利要求 1~6 中任一项所述的氨基甲酸酯树脂组合物的固化成形物。

8. 根据权利要求 7 所述的氨基甲酸酯树脂成形物, 其中, 所述氨基甲酸酯树脂成形物为印刷辊或涂布机辊。

氨基甲酸酯树脂组合物、和使用了其的氨基甲酸酯树脂成形物

技术领域

[0001] 本发明涉及氨基甲酸酯树脂组合物、和使用了其的氨基甲酸酯树脂成形物。

背景技术

[0002] 使用氨基甲酸酯树脂组合物而得到的成形物现在在汽车部件、家电部件、包装材料、皮革状片、印刷辊等各种用途中加以使用。

[0003] 对上述成形物要求与其用途相应的各种特性。例如,在上述成形物被用作印刷辊的弹性部件的情况下,截止至今在印刷中使用的墨液的主流是有机溶剂型墨液,因此,有时引发上述成形物表面的溶解、变形、变色等,产业界寻求开发出耐溶剂性优异的聚氨酯成形物。

[0004] 作为上述耐溶剂性优异的聚氨酯成形物,公开了含有琥珀酸系聚酯多元醇和甲苯二异氰酸酯的氨基甲酸酯弹性体(例如参照专利文献1的实施例)。

[0005] 然而,在主张环境和谐的当今,现状是正在增加水性型墨液的使用来代替上述有机溶剂型墨液,因此,耐水解性优异的成形物的开发受到重视。另外,由于水性型墨液中也使用了少量的溶剂、清洗溶剂,因此现状是:与以往相同,仍要求耐溶剂性。

[0006] 像这样,产业界强烈要求兼具耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂组合物和使用其的成形物,但现状是尚未有所发现。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平5-301335号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

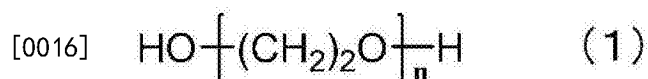
[0011] 本发明要解决的问题是,提供能够形成具有优异的耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂成形物的氨基甲酸酯树脂组合物。

[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:作为氨基甲酸酯树脂的多元醇成分,通过使用将特定的羟基化合物用于原料的聚碳酸酯多元醇,从而能够解决上述课题,进而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及一种氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于,其是含有氨基甲酸酯树脂的氨基甲酸酯树脂组合物,上述氨基甲酸酯树脂是包含聚碳酸酯多元醇(a1)的多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应物,上述聚碳酸酯多元醇(a1)将包含下述通式(1)所示的羟基化合物(c1)的羟基化合物(C)用作原料。

[0015] [化1]



[0017] (通式(1)中的n为1~7的整数。)

[0018] 发明的效果

[0019] 本发明的氨基甲酸酯树脂组合物能够形成具有优异的耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂成形物,因此,可适合地用于例如汽车部件、家电部件、包装材料、皮革状片、印刷辊、涂布机辊等要求耐溶剂性和耐水解性的用途。

具体实施方式

[0020] 本发明的氨基甲酸酯树脂组合物的特征在于,其是含有氨基甲酸酯树脂的氨基甲酸酯树脂组合物,所述氨基甲酸酯树脂是包含聚碳酸酯多元醇(a1)的多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应物,上述聚碳酸酯多元醇(a1)将包含下述通式(1)所示的羟基化合物(c1)的羟基化合物(C)用作原料。

[0021] 作为上述氨基甲酸酯树脂,使用包含聚碳酸酯多元醇(a1)的多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应物。

[0022] 作为上述聚碳酸酯多元醇(a1),可以使用例如:通过将包含下述通式(1)所示的羟基化合物(c1)的羟基化合物(C)与碳酸酯化合物进行酯交换反应而得到的产物。另外,上述聚碳酸酯多元醇(a1)可以使用使上述羟基化合物(C)与光气反应而得到的产物等利用已知的制造方法而得到的聚碳酸酯多元醇。

[0023] 作为上述聚碳酸酯多元醇(a1),数均分子量优选为500~5000的范围、更优选为1000~4000的范围。需要说明的是,上述聚碳酸酯多元醇(a1)的数均分子量是指通过凝胶渗透色谱(GPC)法利用下述条件测定的值。

[0024] 测定装置:高速GPC装置(东曹株式会社制、“HLC-8220GPC”)

[0025] 柱:将东曹株式会社制造的下述柱串联使用。

[0026] “TSKge1 G5000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0027] “TSKge1 G4000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0028] “TSKge1 G3000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0029] “TSKge1 G2000”(7.8mmI.D.×30cm)×1根

[0030] 检测器:RI(差示折射计)

[0031] 柱温度:40℃

[0032] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0033] 流速:1.0mL/分钟

[0034] 注入量:100μL(试样浓度为0.4质量%的四氢呋喃溶液)

[0035] 标准试样:使用下述标准聚苯乙烯来制作标准曲线。

[0036] (标准聚苯乙烯)

[0037] 东曹株式会社制“TSKge1标准聚苯乙烯A-500”

[0038] 东曹株式会社制“TSKge1标准聚苯乙烯A-1000”

[0039] 东曹株式会社制“TSKge1标准聚苯乙烯A-2500”

[0040] 东曹株式会社制“TSKge1标准聚苯乙烯A-5000”

[0041] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-1”

[0042] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-2”

[0043] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-4”

[0044] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-10”

[0045] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-20”

[0046] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-40”

[0047] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-80”

[0048] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-128”

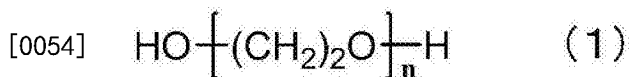
[0049] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-288”

[0050] 东曹株式会社制“TSKgel标准聚苯乙烯F-550”

[0051] 关于上述聚碳酸酯多元醇 (a1) 的含量,从能够形成耐溶剂性更优异且耐水解性优异的氨基甲酸酯树脂成形物的观点出发,优选为上述多元醇 (A) 中的40质量%以上且100质量%以下、更优选为60质量%以上且99质量%以下。

[0052] 作为上述羟基化合物 (C),必须使用下述通式 (1) 所示的羟基化合物 (c1)。

[0053] [化2]



[0055] (通式 (1) 中的n为1~7的整数。)

[0056] 作为上述羟基化合物 (c1),可列举出例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等。这些之中,从得到具有更优异的耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂成形物的观点出发,优选为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇。另外,这些羟基化合物可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0057] 关于上述羟基化合物 (c1) 的含量,从形成耐溶剂性优异的氨基甲酸酯树脂成形物的观点出发,优选为上述羟基化合物 (C) 总量中的40质量%以上且100质量%以下、更优选为60质量%以上且99质量%以下。

[0058] 另外,作为上述羟基化合物 (c1) 而使用二乙二醇时,上述二乙二醇的含量在上述羟基化合物 (C) 中优选为40质量%以上且99质量%以下。

[0059] 另外,上述羟基化合物 (C) 中,除了上述羟基化合物 (c1) 之外,可以根据需要而使用其它的羟基化合物。

[0060] 作为上述其它的羟基化合物,可列举出:丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、三羟甲基丙烷等。这些之中,从获得具有更优异的耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂成形物的观点出发,优选为三羟甲基丙烷。这些羟基化合物可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0061] 作为上述碳酸酯化合物,可列举出例如:碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二正丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸乙基正丁酯、碳酸乙基异丁酯、碳酸二苯酯、碳酸二苄酯、碳酸亚乙酯、三亚甲基碳酸酯、四亚甲基碳酸酯、碳酸1,2-亚丙酯、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸1,3-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸1,3-亚戊酯、碳酸1,4-亚戊酯、碳酸1,5-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯和碳酸2,4-亚戊酯等。这些之中,从得到具有优异的耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂成形物的观点出发,优选为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙

酯、碳酸二苯酯。另外,这些碳酸酯化合物可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0062] 另外,在本发明中,只要在不损害本发明效果的范围内,则除了上述聚碳酸酯多元醇(a1)之外,也可以组合使用其它多元醇(a2)。

[0063] 作为上述多元醇(a2),可列举出例如:聚酯多元醇、聚醚多元醇、上述聚碳酸酯多元醇(a1)之外的多元醇。

[0064] 作为上述聚酯多元醇,可列举出例如:使低分子量的多元醇与聚羧酸反应而得到的聚酯多元醇;使 ϵ -己内酯等环状酯化合物进行开环聚合反应而得到的聚酯多元醇;将它们共聚而得到的聚酯多元醇等。这些聚酯多元醇可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0065] 作为上述低分子量的多元醇,可列举出例如:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,3-丁二醇等分子量为50~300左右的脂肪族多元醇;环己烷二甲醇等具有脂肪族环式结构的多元醇;双酚A和双酚F等具有芳香族结构的多元醇。

[0066] 作为可用于制造上述聚酯多元醇的上述聚羧酸,可列举出例如:琥珀酸、己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等脂肪族聚羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸等芳香族聚羧酸;它们的酐或酯化物等。

[0067] 作为上述聚醚多元醇,可列举出例如:以1种或2种以上的具有2个以上活性氢原子的化合物作为引发剂,使环氧烷加成聚合而得到的产物。作为上述具有2个以上活性氢原子的化合物,可列举出例如:丙二醇、三亚甲基二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、二甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、水、己三醇等。另外,作为上述环氧烷,可列举出例如:环氧丙烷、环氧丁烷、环氧苯乙烯、环氧氯丙烷、四氢呋喃等。这些聚醚多元醇可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0068] 作为上述聚碳酸酯多元醇(a1)之外的聚碳酸酯多元醇,可以使用例如:上述的使上述其它羟基化合物与上述碳酸酯化合物反应而得到的产物。

[0069] 另外,作为用于制造上述氨基甲酸酯树脂的多异氰酸酯(B),可列举出例如:环己烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等具有脂肪族环式结构的多异氰酸酯;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、碳二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯、粗二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯。这些之中,优选为4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、碳二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯、粗二苯基甲烷二异氰酸酯。另外,这些多异氰酸酯(a2)可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0070] 例如,用[NCO]表示上述多异氰酸酯(B)的异氰酸酯基当量、并用[OH]表示上述多元醇的羟基当量时,上述多元醇(A)与多异氰酸酯(B)的反应优选在上述多异氰酸酯(B)与上述多元醇(A)的当量比([NCO]/[OH])为0.5~2.5的范围内进行,更优选在0.7~1.1的范围内进行。

[0071] 本发明的氨基甲酸酯树脂组合物中,从能够形成具有更优异的耐溶剂性和耐水解性的氨基甲酸酯树脂成形物的观点出发,除了上述多元醇(A)和上述多异氰酸酯(B)之外,可以根据需要而使用扩链剂。

[0072] 作为上述扩链剂,可列举出例如:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、

2,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3,3'-二羟甲基庚烷、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、3,3-双(羟基甲基)庚烷、二乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、1,4-双(2-羟基乙氧基)苯、1,3-双(2-羟基乙氧基)苯等。

[0073] 另外,本发明的氨基甲酸酯树脂组合物可根据需要而含有添加剂,作为上述添加剂,可以在不损害本发明效果的范围内使用例如增塑剂、填充材料、颜料、染料、稳定剂、阻燃剂等现有已知的各种添加物。

[0074] 作为本发明的氨基甲酸酯树脂成形物,可列举出例如将上述氨基甲酸酯树脂组合物进行加热成形而得到的产物。

[0075] 作为上述加热成形的方法,可列举出例如:将均匀混合的上述氨基甲酸酯树脂组合物注入至片状模具或圆柱模具中,进行热固化的方法。

[0076] 作为上述热固化,优选实施100~150℃、1~4小时的一次固化,接下来实施90~130℃、10~20小时的二次固化。

[0077] 优选在热固化后上述氨基甲酸酯树脂组合物的氨基甲酸酯化反应结束。

[0078] 本发明的氨基甲酸酯树脂成形物可适合地用于例如汽车部件、家电部件、包装材料、皮革状片、印刷辊、涂布机辊、印刷用刮板、刮刀等要求耐溶剂性和耐水解性的用途。这些之中,可特别适合地用作印刷辊、涂布机辊、印刷用刮板或刮刀的弹性部件。

[0079] 实施例

[0080] 以下,通过实施例和比较例来具体地说明本发明。

[0081] (合成例1:聚碳酸酯多元醇(1)的合成)

[0082] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入二乙二醇100质量份和碳酸二苯酯193质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以200℃反应5小时,接着,在减压条件下反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(1)。该聚碳酸酯多元醇(1)的羟值为32.0mgKOH/g。

[0083] (合成例2:聚碳酸酯多元醇(2)的合成)

[0084] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入乙二醇15质量份、二乙二醇50质量份、三乙二醇35质量份和碳酸二苯酯189质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以200℃反应5小时,接着,在减压条件下反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(2)。该聚碳酸酯多元醇(2)的羟值为60.0mgKOH/g。

[0085] (合成例3:聚碳酸酯多元醇(3)的合成)

[0086] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入二乙二醇50质量份、聚乙二醇(日油株式会社制、“PEG#200”)50质量份和碳酸二苯酯140质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以200℃反应5小时,接着,在减压条件下反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(3)。该聚碳酸酯多元醇(3)的羟值为58.7mgKOH/g。

[0087] (合成例4:聚碳酸酯多元醇(4)的合成)

[0088] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入二乙二醇97质量份、三羟甲基丙烷3质量份和碳酸二苯酯193质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以200℃反应5小时,接着,在减压条件下反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(4)。该聚碳酸酯多元醇(4)的羟值为35.4mgKOH/g。

[0089] (合成例5:聚碳酸酯多元醇(5)的合成)

[0090] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入二乙二醇50质量份、聚乙二醇(日油株式会社制、“PEG#400”)50质量份和碳酸二苯酯114质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以200℃反应5小时,接着,在减压条件下反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(5)。该聚碳酸酯多元醇(5)的羟值为59.4mgKOH/g。

[0091] (合成例6:聚碳酸酯多元醇(6)的合成)

[0092] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入二乙二醇60质量份、丁二醇40质量份和碳酸二苯酯200质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以200℃反应5小时,接着,在减压条件下反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(6)。该聚碳酸酯多元醇(6)的羟值为56.2mgKOH/g。

[0093] (合成例7:聚碳酸酯多元醇(7)的合成)

[0094] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入丁二醇100质量份和碳酸二乙酯132质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以120℃反应10小时,接着,以190℃反应2小时后,一边减压一边反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(7)。该聚碳酸酯多元醇(7)的羟值为55.7mgKOH/g。

[0095] (合成例8:聚碳酸酯多元醇(8)的合成)

[0096] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入二乙二醇30质量份、丁二醇70质量份和碳酸二乙酯125质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以120℃反应10小时,接着,以190℃反应2小时后,一边减压一边反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(8)。该聚碳酸酯多元醇(8)的羟值为56.5mgKOH/g。

[0097] (合成例9:聚碳酸酯多元醇(9)的合成)

[0098] 向具备温度计、搅拌机、不活泼气体导入口和回流冷却器的四口烧瓶中投入丁二醇100质量份和碳酸二乙酯132质量份,作为酯化催化剂而添加钛酸四异丙酯0.01重量%,以120℃反应10小时,接着,以190℃反应2小时后,一边减压一边反应10小时,从而得到聚碳酸酯多元醇(9)。该聚碳酸酯多元醇(9)的羟值为55.7mgKOH/g。

[0099] 将合成例1~9中合成的聚碳酸酯多元醇的原料和羟值示于表1。

[0100] [表1]

[0101]

表 1		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9
聚碳酸酯多元醇		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
羟基化合物	DEG	100	50	50	97	50	60	40	30	
	EG		15							
	TEG		35							
	PEG200			50						
	TMP				3					
	PEG400					50				
	BG						40	60	70	100
碳酸酯化合物	DPC	193	189	140	193	114	200			
	DEC							125	127	132
羟值(mgKOH/g)		32.0	60.0	58.7	35.4	59.4	56.2	59.4	56.5	55.7

[0102] (实施例1:氨基甲酸酯树脂成形物(1)的制作)

[0103] 将合成例1中得到的聚碳酸酯多元醇(1)与亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(1)。

[0104] (实施例2:氨基甲酸酯树脂成形物(2)的制作)

[0105] 将合成例2中得到的聚碳酸酯多元醇(2)与亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(2)。

[0106] (实施例3:氨基甲酸酯树脂成形物(3)的制作)

[0107] 将合成例3中得到的聚碳酸酯多元醇(3)100质量份与作为增塑剂的邻苯二甲酸苄基丁酯(以下简称为“BBP”)25质量份进行混合,并将亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(3)。

[0108] (实施例4:氨基甲酸酯树脂成形物(4)的制作)

[0109] 将合成例4中得到的聚碳酸酯多元醇(4)100质量份与增塑剂BBP 25质量份进行混合,并将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体(日本聚氨酯工业株式会社制、“CORONATE MX”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(4)。

[0110] (实施例5:氨基甲酸酯树脂成形物(5)的制作)

[0111] 将合成例5中得到的聚碳酸酯多元醇(5)100质量份与增塑剂BBP 25质量份进行混合,并将亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(5)。

[0112] (实施例6:氨基甲酸酯树脂成形物(6)的制作)

[0113] 将合成例5中得到的聚碳酸酯多元醇(6)100质量份与增塑剂BBP 25质量份进行混合,并将亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(6)。

[0114] (实施例7:氨基甲酸酯树脂成形物(7)的制作)

[0115] 将合成例7中得到的聚碳酸酯多元醇(7)100质量份与增塑剂BBP 25质量份进行混合,并将亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、

“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(7)。

[0116] (实施例8:氨基甲酸酯树脂成形物(8)的制作)

[0117] 将合成例8中得到的聚碳酸酯多元醇(8)与亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(8)。

[0118] (实施例9:氨基甲酸酯树脂成形物(9)的制作)

[0119] 将合成例1中得到的聚碳酸酯多元醇(1)80质量份与聚酯多元醇(DIC株式会社制、“Polylight OD-X-2195”)20质量份进行混合,并将亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(9)。

[0120] (实施例10:氨基甲酸酯树脂成形物(10)的制作)

[0121] 将合成例1中得到的聚碳酸酯多元醇(1)60质量份与聚酯多元醇(DIC株式会社制、“Polylight OD-X-2195”)40质量份进行混合,并将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体(日本聚氨酯工业株式会社制、“CORONATE MX”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(10)。

[0122] (实施例11:氨基甲酸酯树脂成形物(11)的制作)

[0123] 将合成例1中得到的聚碳酸酯多元醇(1)30质量份与合成例9中得到的聚碳酸酯多元醇(9)70质量份进行混合,并将亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(11)。

[0124] (比较例1:氨基甲酸酯树脂成形物(C1)的制作)

[0125] 将聚酯多元醇(DIC株式会社制、“Polylight OD-X-2195”)与4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体(日本聚氨酯工业株式会社制、“CORONATE MX”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(C1)。

[0126] (比较例2:氨基甲酸酯树脂成形物(C2)的制作)

[0127] 将合成例7中得到的聚碳酸酯多元醇(7)与亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)以NCO/OH=1.00(摩尔比)的配合比率进行混合搅拌,并注入至直径4.0cm×厚度1.2cm的圆柱模具中。使这些模具以120℃

一次固化2小时,进一步地以110℃二次固化17小时,从而得到圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物(C2)。

[0128] 使用上述实施例和比较例中得到的氨基甲酸酯树脂成形物,进行下述评价。

[0129] [JIS-A硬度的测定方法]

[0130] 将实施例1~11和比较例1~2中得到的圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物作为试验体,利用JIS-K-6253中规定的硬度测定法来测定JIS-A硬度。

[0131] [耐水解性的评价方法]

[0132] 关于耐水解性的评价,用氨基甲酸酯树脂成形物的硬度保持率进行判断。将实施例1~11和比较例1~2中得到的圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物作为试验体,将该试验体在75℃、湿度95%的气氛下养护28天,将养护前后的氨基甲酸酯树脂成形物的JIS-A硬度代入下述式中,算出硬度保持率,如下那样地进行评价。

[0133] 硬度保持率(%) = (养护后的JIS-A硬度/养护前的JIS-A硬度) × 100

[0134] ◎: 硬度保持率为70%以上

[0135] ○: 硬度保持率为50%以上且小于70%

[0136] ×: 硬度保持率小于50%

[0137] [耐溶剂性的评价方法]

[0138] 关于耐溶剂性的评价,用使氨基甲酸酯树脂成形物浸渍于溶剂前后的质量变化进行判断。将实施例1~11和比较例1~2中得到的圆柱状的氨基甲酸酯树脂成形物作为试验体,使该试验体在甲苯、MEK中分别浸渍7天,将浸渍前后的试验体的质量代入下述式中,算出质量变化率,如下那样地进行评价。

[0139] 质量变化率(%) = ((浸渍后的质量-浸渍前的质量)/(浸渍前的质量)) × 100

[0140] 耐溶剂性的评价:

[0141] (耐甲苯性)

[0142] ◎: 质量变化率小于10%

[0143] ○: 质量变化率为10%以上且小于30%

[0144] △: 质量变化率为30%以上且小于50%

[0145] ×: 质量变化率为50%以上

[0146] (耐MEK性)

[0147] ◎: 质量变化率小于60%

[0148] ○: 质量变化率为60%以上且小于70%

[0149] △: 质量变化率为70%以上且小于80%

[0150] ×: 质量变化率为80%以上

[0151] 将实施例1~11中制作的氨基甲酸酯树脂成形物(1)~(11)的组成和评价结果、以及比较例1~2中制作的氨基甲酸酯树脂成形物(C1)~(C2)的组成和评价结果示于表2。

[0152] [表2]

[0153]

表 2		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1	比较例 2	
氨基甲酸酯树脂成形物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(C1)	(C2)	
多元醇	聚碳酸酯多元醇 (1)	100								80	60	30			
	聚碳酸酯多元醇 (2)		100												
	聚碳酸酯多元醇 (3)			100											
	聚碳酸酯多元醇 (4)				100										
	聚碳酸酯多元醇 (5)					100									
	聚碳酸酯多元醇 (6)						100								
	聚碳酸酯多元醇 (7)							100							
	聚碳酸酯多元醇 (8)								100						
	聚碳酸酯多元醇 (9)											70		100	
	聚酯多元醇										20	40		100	
多异氰酸酯	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-2	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-2	NCO-1	NCO-2	NCO-1	
增塑剂 (质量份)			25	25	25	25	25								
固化条件	NCO/OH	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
评价项目	耐水解性	JIS-A硬度 (评价前)	51	53	31	35	30	30	42	58	51	48	66	51	65
		JIS-A硬度 (评价后)	39	41	22	30	26	25	35	54	35	33	62	3	63
		硬度保持率%	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙	×	⊙
耐溶剂性	甲苯 (重量增加率%)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	△	⊙	⊙	△	⊙	×	
	MEK (重量增加率%)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	△	⊙	⊙	△	⊙	×	

[0154] 针对表1和2中的术语进行说明。

[0155] “DEG”：乙二醇

[0156] “EG”：乙二醇

[0157] “TEG”：三乙二醇

[0158] “TMP”：三羟甲基丙烷

[0159] “BG”：丁二醇

[0160] “PEG200”、“PEG400”：聚乙二醇

[0161] “DPC”：碳酸二苯酯

[0162] “DEC”：碳酸二乙酯

[0163] “NCO-1”：亚甲基二苯基二异氰酸酯的福尔马林缩合物(日本聚氨酯工业株式会社制、“MILLONATE MR-200”)

[0164] “NCO-2”：4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的碳二亚胺改性体(日本聚氨酯工业株式会社制、“CORONATE MX”)

[0165] 由表2所示的评价结果可以确认：使用本发明的氨基甲酸酯树脂组合物而形成的氨基甲酸酯树脂成形物具有优异的耐水解性和耐溶剂性。

[0166] 另一方面，可以确认：比较例1是使用了用聚酯多元醇代替聚碳酸酯多元醇来作为多元醇成分的氨基甲酸酯树脂组合物的例子，虽然耐溶剂性优异，但耐水解性明显不充分。

[0167] 可以确认：比较例2是使用了将本发明范围外的聚碳酸酯多元醇用作多元醇成分的氨基甲酸酯树脂组合物的例子。虽然耐水解性优异，但耐溶剂性明显不充分。